

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183846
 (43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.CI. C08G 69/26
 C08G 69/26

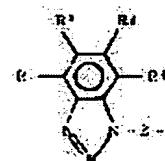
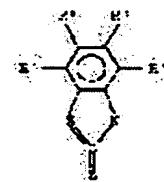
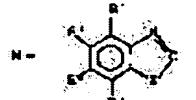
(21)Application number : 08-245520 (71)Applicant : SIEMENS AG
 (22)Date of filing : 28.08.1996 (72)Inventor : SEZI RECAI
 AHNE HELLMUT
 KUEHN EBERHARD
 GESTIGKEIT ROLAND

(30)Priority
 Priority number : 95 19532201 Priority date : 31.08.1995 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF POLY-O-HYDROXYAMIDE AND POLY-O-MERCAPTOAMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To economically obtain poly-o-hydroxyamide and poly-o- mercaptoamide, soluble in an aqueous alkaline developing agent not containing a metal ion by using a method not including a chloride and reacting a bis-o- amino(thio)phenol with a dicarboxylic acid ester having a specific structure.



SOLUTION: These objective compounds are obtained by reacting (A) a bis-o-amino(thio)phenol with (B) a dicarboxylic acid ester of the formula: M-CO- R*-CO-M [M is a group of formula I, II or III (Z is O or S; R1 to R4 are each independently H, F, CH₃ or CF₃, and up to two groups of R1 and R4 are CH₃ or CF₃); R* is -(CR₂)_m [R is H, F, CH₃ or CF₃; (m) is 1-10] or a group of formula IV [A is C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, etc.]] preferably in the presence of a basic catalyst, preferably at 20-150°C. Further, the component (B) preferably has 2- mercaptobenzoxazole or 1-hydroxybenzotriazole.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3311600
[Date of registration] 24.05.2002
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183846

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 G 69/26識別記号
NSB
NSCF I
C 08 G 69/26技術表示箇所
NSB
NSC

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-245520

(22)出願日 平成8年(1996)8月28日

(31)優先権主張番号 19532201.0

(32)優先日 1995年8月31日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュンヘン (番地なし)

(72)発明者 レカイ ゼチ

ドイツ連邦共和国 91341 レツテンバッハ ワイエルシュトラーセ 14

(72)発明者 ヘルムート アーネ

ドイツ連邦共和国 91341 レツテンバッハ ハイデシュトラーセ 6

(74)代理人 弁理士 富村 澤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ-0-ヒドロキシアミド及びポリ-0-メルカプトアミドの製造方法

(57)【要約】

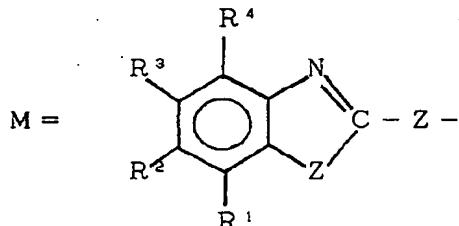
【課題】 金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶のポリ-0-ヒドロキシアミド及びポリ-0-メルカプトアミドを製造することのできる価格的に有利な方法を提供する。

【解決手段】 ビス-0-アミノフェノール又はビス-0-アミノチオフェノールを構造式: M-CO-R*-CO-M [式中D=O、S又はNHであり、その際Mは(場合によっては置換された)2-ヒドロキシベンズオキサゾール、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール又は1-ヒドロキシベンゾトリアゾール或は相応するメルカプト化合物を表し、R*はジカルボン酸の基礎物質である。]のジカルボン酸誘導体と反応させてポリ-0-ヒドロキシアミド及びポリ-0-メルカプトアミドを製造する。

(2)

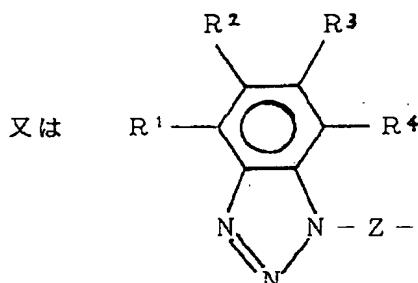
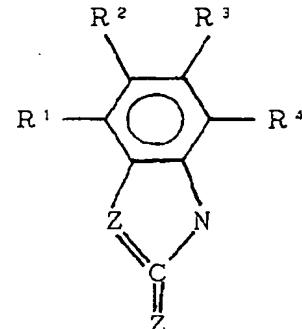
特開平9-183846

【特許請求の範囲】

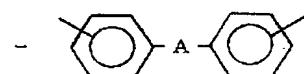
【請求項1】 ビス-*o*-アミノフェノール又はビス-*o*-アミノチオフェノールを構造式M-CO-R*-C

O-M「式中Mは以下の構造式:

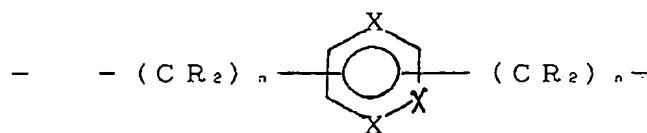
【化1】



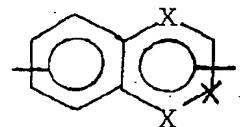
その際Z=O又はSであり、R¹、R²、R³及びR⁴=H、F、CH₃又はCF₃（互いに無関係）であり、基R¹～R⁴のうち最高2個はCH₃又はCF₃であり、R*は以下の意味を有する：



その際A=(CH₂)_n、(CF₂)_p、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、C(CH₃)(C₆H₅)、C(CF₃)(C₆H₅)、C(CF₃)(C₆F₅)、C(C₆H₅)₂、CF₂-CF(CF₃)、CH=C



又は

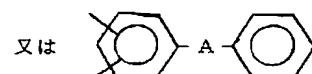


その際X=CH又はNであり、R=H、F、CH₃又はCF₃であり、n=0～10である；また

- (CR₂)_m

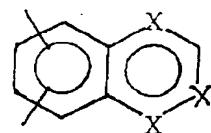
その際R=H、F、CH₃又はCF₃であり、m=1～10である；また

【化2】



H、CF=CF、C≡C、O-C₆H₄-O、O、S、CO又はSO₂であり、n=0～10及びp=1～10である；また

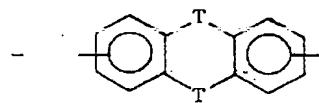
【化3】



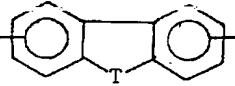
【化4】

(3)

特開平9-183846

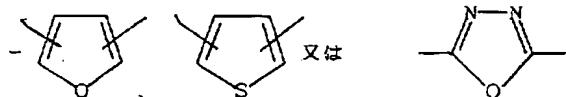


又は

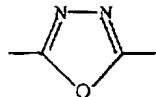


その際 $T = CH_2$ 、 CF_2 、 CO 、 O 、 S 、 NH 又は $N(CH_3)$ である；また

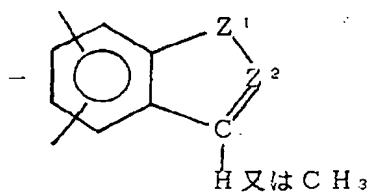
【化5】



又は



【化6】



その際 $Z^1 = CH_2$ 又は $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又是 $C(CH_3)$

$Z^1 = CH_2$ 又是 $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$

$Z^1 = NH$ 又是 $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又是 $C(CH_3)$

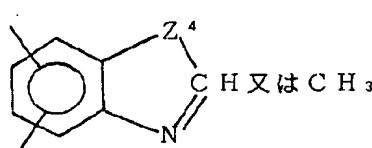
$Z^1 = NH$ 又是 $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$ である；また

【化7】



その際 $Z^3 = CH$ 、 $C(CH_3)$ 又是 N である；また

【化8】



その際 $Z^4 = O$ 又是 S である；またその際全ての芳香族部分構造のそれぞれ全ての水素原子 (H) をフッ素原子 (F) と置換可能である。] のジカルボン酸誘導体と反応させることを特徴とするポリ- α -ヒドロキシアミド及びポリ- α -メルカプトアミドの製造方法。

【請求項2】 2-メルカプトベンズオキサゾール又は1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを有するジカルボン酸エステルを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 2-メルカプトベンゾチアゾールを有するジカルボン酸エステルを使用することを特徴とする請

求項1記載の方法。

【請求項4】 反応を塩基性触媒の存在下に実施することを特徴とする請求項1ないし3の1つに記載の方法。

【請求項5】 触媒が第三アミンであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 反応を20～150°Cの温度で実施することを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ- α -ヒドロキシアミド (ポリベンズオキサゾール前駆体) 及びポリ- α -メルカプトアミド (ポリベンゾチアゾール前駆体) の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクス分野においては耐高熱性のポリマーを特に保護層及び絶縁層又は誘電体として必要とする (これに関しては例えば「エスエイエムピーイー・ジャーナル (SAMPE Journal)」第25巻 (1989年) 第6号、第18～23頁及び「マルチチップモジュールに関する1992年国際会議議事録 (Proceedings of the 1992 International Conference of Multichip Modules)」第394～400頁参照)。使用されるポリマーの幾つか、例えば芳香族ポリエーテルのホモ及びコポリマー並びにポリイミド (PI) 及びポリベンズオキサゾール (PBO) の前駆体は有機溶剤に良好に溶解し、良好な溶形成特性を示し、遠心分離法により電子デバイスに施すことができる (これに関しては例えば「高性能ポリマー (High Performance Polymer)」第4巻 (1992年) 第2号、第73～80頁及び「先端技術用ポリマー (Polymers for Advanced Technologies)」第4巻 (1993年) 第217～233頁参照)。

【0003】上記形式のポリマー前駆体は熱処理により環化され、即ち相応するポリマー (PI又はPBO) に置換される。その際最終特性が生じる。即ち環化によりポリ- α -ヒドロキシアミドの親水基、つまり $NH-$ 、 $OH-$ 及び CO 基は消滅し、これらは誘電特性及び水吸収性に否定的に作用する。これは例えば (1イミド単位につき2個の CO 基を有する) ポリイミド及び特に (1イミド単位につき2個の CO 基及び1個の OH 基を有する) ヒドロキシポリイミドに対するポリベンズオキサゾールの本質的利点である。更に環化は良好な誘電特性及び最終生成物の低い水吸収性にとって重要であるばかり

でなく、その耐高熱性にとっても重要である。

【0004】P I 及びP B O前駆体は、例えば適当な光活性成分を添加して感光性により調整可能であり、それにより直接、即ち補助レジストを使用せずにパターン化可能である。従ってこの直接のパターン化は間接的パターン化に比べて著しい価格的利点を提供するため重要である。

【0005】感光性のP B O前駆体は大抵の感光性P I前駆体とは異なり、いわゆる“バイアホール(via hole)”のパターン化の際ネガ作用の系と比べて面のごく僅かな部分のみが露光されるにすぎないため欠陥密度が小さいというようなポジ型のパターン化可能性の利点を提供する。更にアルカリ可溶性のP B O前駆体を使用した場合水性アルカリ現像剤の使用を可能にする。更に光パターン化後この前駆体の環化は焼なましにより行われる。

【0006】水性アルカリ性により現像可能のP B O前駆体は既に公知である（これに関しては欧州特許第0023662号、欧州特許出願公開第0264678号及び欧州特許第0291779号明細所参照）。その際使用されるフォトリソグラフィによるプロセスは環化を除いて公知のノボラック及びキノンジアジドをベースとするポジ型レジストのパターン化の際と同様の世界的に多数の生産ラインで使用されているプロセスである（これに関しては例えばソアネ(D. S. Soane)及びマルチネンコ(Z. Martynenko)による「マイクロエレクトロニクスにおけるポリマーの基礎及び応用(Polymers in Microelectronics—Fundamentals and Applications)」エルセヴィール(Elsiever)、アムステルダム、1989年、第77~124頁参照）。

【0007】P B O前駆体のアルカリ可溶性は水性アルカリ性により現像可能の感光性誘電体のベースポリマーとしてのその使用にとって重要な前提条件である。マイクロエレクトロニクス分野への使用にとってこの前駆体は、この種の現像剤を光パターン化の際にも使用できるよう金属イオン不含の現像剤に可溶でなければならない。即ち金属イオンを含む現像剤はデバイスの電気的機能に悪影響を及ぼしかねない。

【0008】アルカリ可溶性のP B O前駆体、即ちポリ-0-ヒドロキシアミドの製造に最もよく行われている方法はジカルボン酸塩化物を適当なビス-0-アミノフェノールと反応させるものである。反応の際に生じる塩化水素を捕捉するために通常ピリジンのような可溶性塩基を添加する（欧州特許出願公開第0264678号及び欧州特許第0291779号明細書参照）。この方法により確かに金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶の前駆体を製造できるが、しかし塩素イオンがポリマー中に残留することは欠点である。塩素イオンが腐食の

原因となり、デバイスの機能を著しく損傷しかわないとため、この種のポリマーをマイクロエレクトロニクスデバイスの被覆材料として使用することはできない。従ってこのポリマーをイオン交換体により精製する必要がある。しかしこの精製方法は経費を要し、高価なものにつく。即ちこの方法はイオン交換カラムの準備、ポリマーの溶解、溶液のカラムを通しての貫流及び後洗浄並びに新たな沈殿及び乾燥のような付加的処理工程を含むものである。

【0009】またポリ-0-ヒドロキシアミドの製造の場合ジカルボン酸塩化物を主にビス-0-アミノフェノールのアミノ基と（アミド形成下に）反応させるが、しかし（エステル形成下に）そのヒドロキシル基とは反応させない、即ちエステル形成に対してアミド形成の反応選択性が高くなければならないという要件が満たされなければならない。エステル形成を排除又は強力に抑制できなければ、それがアルカリ可溶性の十分でないポリマーを生じることになる。更に反応選択性が低ければポリマー溶液中にゲル形成を来し、その際製造されるポリ-0-ヒドロキシアミドは済過不能となり、使用することができなくなる。

【0010】塩化物不含のポリ-0-ヒドロキシアミド及び同様にポリ-0-メルカプトアミドの合成方法も既に公知である。例えば欧州特許出願公開第0158726号明細書からジヒドロキシ又はジメルカプトイジアミノ化合物をカルボジイミドの存在下にジカルボン酸と反応させることは公知である。しかしこの反応の場合尿素の転位反応により残留する尿素基がしばしば問題を起こす。即ちそれらの尿素基はポリベンズオキサゾール又はポリベンゾチアゾールの耐熱性並びにそれらから形成される層の品質に悪影響を及ぼす。更にこの方法により製造されるポリマーは金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に十分に溶解しない。

【0011】ポリ-0-ヒドロキシアミドの塩化物不含の他の製造方法では、ジカルボン酸をビス-0-アミノフェノールと1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン及び1,1'-カルボニルジオキシジ-1,2,3-ベンゾトリアゾールのような凝縮反応試薬と反応させるものがある（欧州特許出願公開第0391196号明細書参照）。しかしこの方法で製造されるポリマーは同様に金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に不十分な可溶性を示すに過ぎない。

【0012】またアミドの形成を燐化合物により実施する方法も公知である（これに関しては欧州特許出願公開第0481402号、米国特許第4331592号及びドイツ連邦共和国特許出願公開第3716629号明細書参照）。しかしポリ-0-ヒドロキシアミドの場合この種の合成は環化された、即ちアルカリ不溶性の生成物を生じるか又はポリマー中に一部化学的に結合された燐含有基が残留し、そのため燐のドーピング特性によりこ

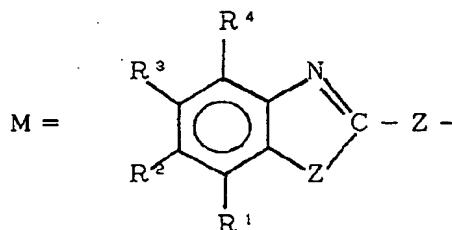
(5)

特開平9-183846

のポリマーはマイクロエレクトロニクス分野で使用することができなくなる。即ちイオン不純物とは異なりこの種の基は例えばイオン交換体により除去することができない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、塩化物を含まない方法で金属イオン不純物の水性アルカリ現像剤に可溶性のポリ- o -ヒドロキシアミド及びポリ- o

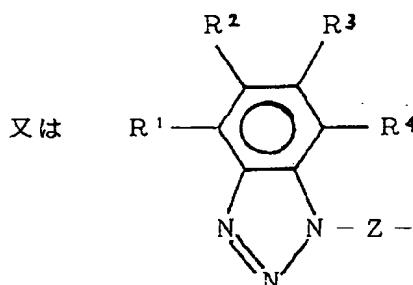
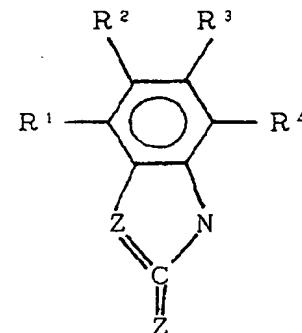


ーメルカプトアミドを製造することのできる価格的に有利な方法を提供することにある。

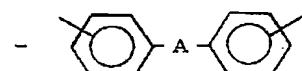
【0014】

【課題を解決するための課題】この課題は本発明により、ビス- o -アミノフェノール又はビス- o -アミノチオフェノールを構造式 $M - \text{C}(\text{O}) - \text{R}^* - \text{C}(\text{O}) - M$ [式中Mは以下の構造式：

【化9】



その際 $Z = \text{O}$ 又は S であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 = H 、 F 、 CH_3 又は CF_3 (互いに無関係) であり、基 R^1 ~ R^4 のうち最高2個は CH_3 又は CF_3 であり、 R^* は以下の意味を有する：

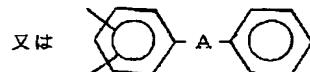


その際 $A = (\text{CH}_2)_n$ 、 $(\text{CF}_2)_p$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ 、 $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CH} = \text{C}$

- $(\text{CR}_2)_m$

その際 $R = \text{H}$ 、 F 、 CH_3 又は CF_3 であり、 $m = 1 \sim 10$ である；また

【化10】

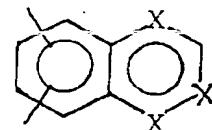
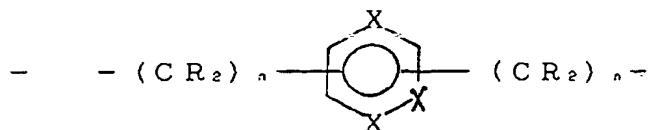


H 、 $\text{CF} = \text{CF}$ 、 $\text{C} \equiv \text{C}$ 、 $\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}$ 、 O 、 S 、 CO 又は SO_2 であり、 $n = 0 \sim 10$ 及び $p = 1 \sim 10$ である；また

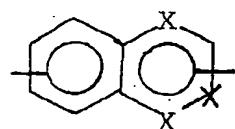
【化11】

(6)

特開平9-183846

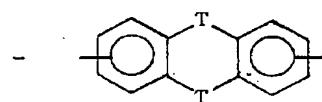


又は

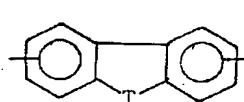


その際 $X = \text{CH}$ 又は N であり、 $R = \text{H}$ 、 F 、 CH_3 又は CF_3 であり、 $n = 0 \sim 10$ である；また

【化12】

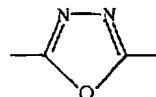


又は

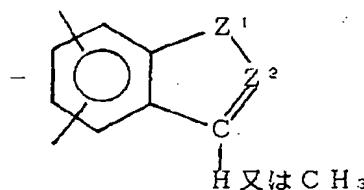


その際 $T = \text{CH}_2$ 、 CF_2 、 CO 、 O 、 S 、 NH 又は $\text{N}(\text{CH}_3)$ である；また

【化13】



【化14】

 H 又は CH_3

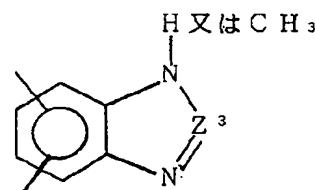
その際 $Z^1 = \text{CH}_2$ 又は $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 及び $Z^2 = \text{CH}$ 又は $\text{C}(\text{CH}_3)$

$Z^1 = \text{CH}_2$ 又は $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 及び $Z^2 = \text{N}$

$Z^1 = \text{NH}$ 又は $\text{N}(\text{CH}_3)$ 及び $Z^2 = \text{CH}$ 又是 $\text{C}(\text{CH}_3)$

$Z^1 = \text{NH}$ 又是 $\text{N}(\text{CH}_3)$ 及び $Z^2 = \text{N}$ である；また

【化15】

 H 又是 CH_3

その際 $Z^3 = \text{CH}$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)$ 又是 N である；また

【化16】

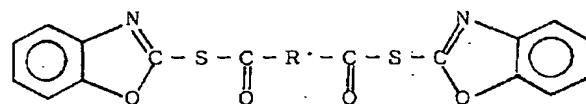
その際 $Z^4 = \text{O}$ 又是 S である；またその際全ての芳香族部分構造のそれぞれ全ての水素原子 (H) をフッ素原子 (F) と置換可能である。] のジカルボン酸誘導体と反応させることにより解決される。

【0015】本発明は上述の問題をジカルボン酸成分として特に特殊なエステル又はチオエステルを使用するか又は特殊なアミドを使用することにより解決する。この場合驚くべきことにはアミド形成に十分な選択度が生じる。即ち本発明により製造されるポリマー、即ちポリ- o -ヒドロキシアミド及びポリ- o -メルカプトアミドは金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶である。更に本発明方法はゲルを形成せずに経過するので、上記ポリマーは有機溶剤に良好に溶解し、加工可能である。更にこの方法の場合塩化物イオン、金属イオン並びに燐化合物のような不純物を回避できる。

【0016】これらのポリマーの合成にはジカルボン酸の(チオ)エステル及びアミド、即ちベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール及びベンゾトリアゾール、特に2-ヒドロキシベンズオキサゾール(2-ベンズオキサゾリノン)、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール及び1-メルカプトベンゾトリアゾールをベースとする化合物を有するジカルボン酸を使用する。一連のこの種のエステルは同時出願のドイツ連邦共和国特許出願第19532138.3号「ジカルボン酸誘導体」の対象である。

【0017】特に以下の構造式のジカルボン酸誘導体：

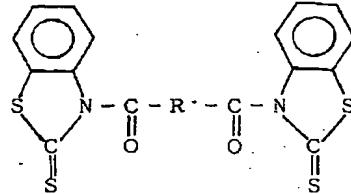
【化17】



2-メルカプトベンズオキサゾールを有するジチオエス

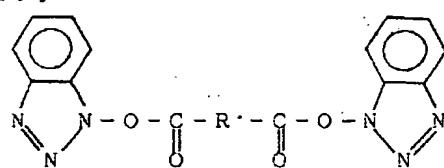
テル

【化18】



2-メルカプトベンズオキサゾールを有するジアミド

【化19】



1-ヒドロキシベンズチアゾールを有するジエステル
が有利である。

【0018】これらの前駆体の合成には1, 3-ベンゾールジカルボン酸(イソフタル酸)及びジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸(オキシジ安息香酸)のようなジカルボン酸の誘導体を使用すると有利である。しかし一般にこのようなジカルボン酸についてはそれらが上記形式の前駆体の製造に使用される場合に触れることがある。

【0019】特に適したビス-0-アミノフェノールは2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン及び3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルである。ポリ-0-メルカプトアミドの合成には相応するビス-0-アミノチオフェノールが使用される。しかし原則として通常ポリベンズオキシゾール又はポリベンズチアゾール前駆体の製造に使用される全てのビス-0-アミノフェノール及び-チオフェノールを使用することができる。

【0020】ジカルボン酸誘導体とビス(チオ)フェノールとの反応は塩基性触媒(特に第三アミン)の存在下に行われると有利である。この種の触媒には特にピリジン、トリエチルアミン、ジアザビシクロオクタン及びポリビニルピリジンがある。しかし他の塩基性触媒も使用可能であり、その際前駆体を合成する際に使用されるN-メチルピロリドンのような溶剤又は水/アルコールの混合物(沈澱剤)に良好に溶解するもの又は網状化ポリビニルピリジンのような全く不溶性のものが優先される。

【0021】ジカルボン酸誘導体と(チオ)フェノールとの反応温度は20~150°Cの温度が有利である。

【0022】従って本発明方法はジカルボン酸誘導体、ビス-0-アミノフェノール又は-チオフェノール及び塩基性触媒(有機溶剤中で)高めた温度で反応させる方法で行われる。この反応の終了後反応溶液を室温に冷却し、更に反応生成物を適当な沈澱剤で沈澱させる。沪過及び乾燥後この沈澱ポリマーは使用可能となる。従って本発明方法ではポリマーをイオン交換体により精製するような煩雑な洗浄工程を必要としない。

【0023】適した溶剤としては通常N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン及びN, N-ジメチルアセトアミドがある。しかし原則として出発成分を良好に溶解できる全ての溶剤が使用可能である。沈澱剤としては水及び水とエタノール及びイソプロパノールのようなアルコールとの混合物が特に適している。

【0024】本発明方法の場合(ビス-0-アミノフェノール又は-チオフェノールが過剰である場合)製造されたポリ-0-ヒドロキシアミド又は-メルカプトアミドのアミノ末端基をポリマーの沈澱の前にジカルボン酸無水物でマスキング、即ち遮断する。それには特にシス-1-ノルボルネン-エンド-2, 3-ジカルボン酸無水物が適している。

【0025】

【実施例】本発明を実施例に基づき以下に詳述する。

【0026】例 1

PBO前駆体の製造

250m1の三頸フラスコ中に窒素(保護ガスとして)下に3. 46gのイソフタル酸及び2-メルカプトベンズオキサゾールからなるジエステル(8mモル)、2. 93gの2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン(8mモル)及び乾燥N-メチルピロリドン50m1を入れ、その後攪拌しながら75°Cに加熱する。その際得られる溶液に1. 27gの乾燥ピリジン(1.6mモル)をN-メチルピロリドン10m1に溶かして徐々に滴下し、更にこの溶液を75°Cで24時間攪拌する。室温に冷却後この清澄な黄色の反応溶液を沪過し、水3容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物400m1(沈澱剤として)加える。沈澱した白色のポリマーを沪別し、2回それぞれ水200m1で洗浄する。更にこのポリマーを乾燥、即ちまず10mバールで、次いで10^-2mバールでそれぞれ50°Cで乾燥する。収量は2. 42gである。

【0027】例 2

PBO前駆体の可溶性及び溶形成

例1により製造されたPBO前駆体1gをN-メチルピロリドン2gに溶かし、この溶液を目の荒いフィルタを備えているプラスチック噴霧器に入れる。次いで噴霧器によりポリマー溶液を洗浄及び乾燥されたシリコンウェ

ハ上に施し、これを遠心分離器（コンバック（C o n v a c）社製、ST 146型）内で遠心分離する。引続きホットプレート上で115°Cで乾燥し、その際ウェハ上に均質な箔が形成される。冷却後ポリマー箔で被覆されたウェハを市販の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤（2.38%のNMD-W、トキヨウオーカ（T o k y o O h k a）社製）に浸漬する。その際ポリマー箔は均質に、即ち亀裂を形成することなくまた破裂することなく、溶解する。前記現像剤の代わりに蒸留水に入れたテトラメチル水酸化アンモニウムの3%溶液を使用した場合にも同じ結果が得られる。

【0028】PBO前駆体の相応する溶液をシリコンウェハ上に遠心塗布し、115°Cで乾燥し、更に焼なまし炉（HS 337、ザイタ（Se it er）社製）で窒素下に焼きなます。その際均質な高温耐性のポリベンズオキサゾールからなる箔が生じる。

【0029】例 3

PBO前駆体の製造

250m1の三頸フラスコ中に窒素（保護ガスとして）下に4.18gのイソフタル酸及び2-メルカプトベンゾチアゾールからなるジアミド（9mモル）、3.66gの2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン（10mモル）及び乾燥N-メチルピロリドン90m1を入れ、更に室温で30分間攪拌する。引続きこの溶液に1.42m1の乾燥ピリジン（18mモル）を添加し、更に室温で20時間攪拌する。反応終了後この清澄な黄色の反応溶液を沪過し、水3容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物700m1（沈殿剤として）に加える。沈殿した白色のポリマーを沪別し、2回それぞれ水200m1で洗浄する。更にこのポリマーを乾燥、即ちまず50°Cで10mバール、次いで40°Cで10⁻²mバールで乾燥する。収量は3.48gである。

【0030】例 4

PBO前駆体の可溶性及び箔形成

フロントページの続き

(72)発明者 エバーハルト キューン
ドイツ連邦共和国 91334 ヘムホーフエン ベルクシュトラーセ 32

例3により製造されたPBO前駆体を例2のようにして処理し、同様の結果を得る。即ちこのPBO前駆体は両方の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に均質に溶解し、良好な箔形成性を示す。

【0031】例 5

PBO前駆体の可溶性

1リットルの三頸フラスコ中に窒素（保護ガスとして）下に48.8gの2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン（1333mモル）及び乾燥N-メチルピロリドン70m1を入れ、その後攪拌しながら75°Cに加熱する。その際得られる溶液に62.7gのジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールからなるジエステル（1274mモル）をN-メチルピロリドン280m1に溶かして徐々に滴下し、更にこの溶液を75°Cで20時間攪拌する。引続きこの反応溶液に（末端基の遮断のため）N-メチルピロリドン70m1に溶解した4.2gのシス-5-ノルボルネンエンド-2,3-ジカルボン酸無水物（26mモル）を添加し、更に75°Cで20時間攪拌する。室温に冷却後この反応溶液を沪過し、水4容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物5000m1（沈殿剤として）を入れる。沈殿したポリマーを沪別し、2回それぞれ200m1の沈殿剤で洗浄する。引続きこのポリマーを水2000m1と混ぜ合わせ、更に16時間攪拌する。このポリマーを沪別し、その後まず24時間約20mバールで、更に8日間約2mバールでそれぞれ50°Cの温度で乾燥する。収量は80.3gである。

【0032】例 6

PBO前駆体の可溶性及び箔形成

例5により製造されたPBO前駆体を例2のようにして処理し、同様の結果を得る。即ちこのPBO前駆体は両方の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に均質に溶解し、良好な箔形成性を示す。

(72)発明者 ローラント ゲステイツヒカイト
ドイツ連邦共和国 90478 ニュルンベルク ハルスデルファーシュトラーセ 20